



*JPW*

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masashi GOTO, et al.

GAU: 1762

SERIAL NO: 10/821,843

EXAMINER:

FILED: April 12, 2004

FOR: FILM-FORMING METHOD, METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, SEMICONDUCTOR DEVICE, METHOD OF MANUFACTURING DISPLAY DEVICE, AND DISPLAY DEVICE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2003-114640	April 18, 2003
JAPAN	2004-095559	March 29, 2004

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

*Joseph A. Scafetta Jr.*  
Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913  
Joseph A. Scafetta, Jr.  
Registration No. 26, 803

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

10/821,843

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   4 月 1 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 1 4 6 4 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 1 1 4 6 4 0 ]

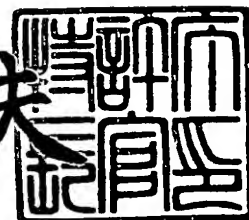
願            人            株 式 会 社   液 晶 先 端 技 術 開 発 セ ン タ ー  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
ORIGINAL DOCUMENT

2 0 0 4 年   2 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 0 5 6 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000301376

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/31

【発明の名称】 成膜方法、半導体素子の形成方法、及び表示装置の形成方法

【請求項の数】 14

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地 株式会社液晶  
    先端技術開発センター内

    【氏名】 後藤 真志

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地 株式会社液晶  
    先端技術開発センター内

    【氏名】 東 和文

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地 株式会社液晶  
    先端技術開発センター内

    【氏名】 中田 行彦

【特許出願人】

    【識別番号】 501286657

    【氏名又は名称】 株式会社 液晶先端技術開発センター

【代理人】

    【識別番号】 100058479

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴江 武彦

    【電話番号】 03-3502-3181

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108855

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔵田 昌俊

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100075672

【弁理士】

【氏名又は名称】 峰 隆司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100109830

【弁理士】

【氏名又は名称】 福原 淑弘

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成膜方法、半導体素子の形成方法、及び表示装置の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン原子を有する化合物からなるシリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する前記希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、

前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記シリコン化合物ガス及び酸化性ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板上に酸化シリコンからなる膜を形成する工程と、を具備してなることを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】 シリコン原子を有する化合物からなるシリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスを含むように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、

前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記シリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板上に酸化シリコンからなる膜を形成する工程と、を具備してなることを特徴とする成膜方法。

【請求項 3】 前記シリコン化合物ガスが、テトラエトキシシランガスであり、かつ、前記酸化性ガスが、酸素ガス、オゾンガス、一酸化炭素ガス、及び二酸化炭素ガスのうちの少なくとも 1 つを含むガスであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の成膜方法。

【請求項 4】 前記シリコン化合物ガスがシランガスであり、かつ、前記酸化性ガスが酸素ガス及びオゾンガスのうちの少なくとも一方を含むガスであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の成膜方法。

【請求項 5】 有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する前記希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、

前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記有機金属化合物ガス及び酸化性ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板上に金属酸化物からなる膜を形

成する工程と、を具備してなることを特徴とする成膜方法。

【請求項 6】 有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスを含むように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、

前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板上に金属酸化物からなる膜を形成する工程と、を具備してなることを特徴とする成膜方法。

【請求項 7】 前記有機金属化合物ガスが、テトラメチルアルミニウム、テトラエチルアルミニウム、テトラプロポキシジルコニウム、ペンタエトキシタantal、テトラプロポキシハフニウムのうちのいずれか 1 つの化合物のガスであることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の成膜方法。

【請求項 8】 前記プラズマ処理容器内で発生させるプラズマが表面波プラズマであることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のうちのいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 9】 被処理基板上の少なくとも一部に半導体層を形成する工程と、

前記半導体層上に酸化シリコン層を積層させる工程と、

有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する前記希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、

前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記有機金属化合物ガス及び前記酸化性ガスをプラズマにて分解させ、前記酸化シリコン層上に金属酸化物膜を積層させる工程と、を具備してなることを特徴とする半導体素子の形成方法。

【請求項 10】 被処理基板上の少なくとも一部に半導体層を形成する工程と、

前記半導体層上に酸化シリコン層を積層させる工程と、

有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスを含むように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、

前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記有機金属化合物ガス、前記酸化性ガス、及び前記水素ガスをプラズマにて分解させ、前記酸化シリコン層

上に金属酸化物膜を積層させる工程と、を具備してなることを特徴とする半導体素子の形成方法。

【請求項 1 1】 前記酸化シリコン層を 2 nm 以上の層厚で形成することを特徴とする請求項 9 又は 1 0 に記載の半導体素子の形成方法。

【請求項 1 2】 被処理基板上にマトリックス状に設けられた複数の薄膜トランジスタを備える表示装置の形成方法であって、

前記被処理基板上に、前記複数の薄膜トランジスタを構成する複数の半導体層を形成する工程と、

前記半導体層上に酸化シリコン層を積層させる工程と、

有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する前記希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、

前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記有機金属化合物ガス及び前記酸化性ガスをプラズマにて分解させ、前記酸化シリコン層上に金属酸化物膜を積層させる工程と、を具備してなることを特徴とする表示装置の形成方法。

【請求項 1 3】 被処理基板上にマトリックス状に設けられた複数の薄膜トランジスタを備える表示装置の形成方法であって、

前記被処理基板上に、前記複数の薄膜トランジスタを構成する複数の半導体層を形成する工程と、

前記半導体層上に酸化シリコン層を積層させる工程と、

有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスを含むように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、

前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記有機金属化合物ガス、前記酸化性ガス、及び前記水素ガスをプラズマにて分解させ、前記酸化シリコン層上に金属酸化物膜を積層させる工程と、を具備してなることを特徴とする表示装置の形成方法。

【請求項 1 4】 前記酸化シリコン層を 2 nm 以上の層厚で形成することを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 に記載の表示装置の形成方法。

【発明の詳細な説明】



**【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、例えば半導体集積回路装置のような半導体装置や液晶表示装置のような表示装置を形成するため等に用いられる成膜方法、例えば薄膜トランジスタ（T F T）や金属酸化物半導体素子（M O S 素子）等の半導体素子を形成する半導体素子の形成方法、及び、例えば液晶表示装置や有機及び無機 E L 表示装置のような表示装置を形成する表示装置の形成方法に関する。

**【 0 0 0 2 】****【従来の技術】**

一般的に、薄膜トランジスタ（T F T）のような半導体素子では、ゲート絶縁膜として酸化シリコン膜が用いられることが多い。酸化シリコン膜を 6 0 0 ℃以下の温度で形成する方法としては、従来、プラズマ C V D（plasma enhanced chemical vapor deposition）法が知られている。

**【 0 0 0 3 】**

従来知られているプラズマ C V D 法では、以下のようにして酸化シリコン膜を形成する。まず、モノシランガスと酸素ガスとを混合させる。基板が設けられたチャンバ内に混合ガスを供給する。チャンバ内にプラズマを発生させて、モノシランガス及び酸素ガスをプラズマ放電させる。これにより、基板上に酸化シリコンを堆積させる。

**【 0 0 0 4 】**

しかしながら、従来知られているプラズマ C V D 法では、酸素原子の供給が十分ではないという問題がある。したがって、酸素欠損の多い酸化シリコン膜が形成されるため、その改善が求められている。

**【 0 0 0 5 】**

また、酸化シリコン膜を形成する他の方法としては、気体分子とこの気体分子に対して適度な励起準位をもつ希ガスとの 2 種のガスを混合した混合ガスを用いるプラズマ C V D 法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

**【 0 0 0 6 】**

ところで、表示装置に用いられているトップゲート型の T F T では、従来、島

状に加工された 5 0 n m 程度の半導体層上に、酸化シリコンをプラズマ C V D 法により堆積させて 8 0 ~ 1 0 0 n m のゲート絶縁膜を形成している。

#### 【 0 0 0 7 】

これに対し、近年、表示装置の大型化、多機能化、或いは有機 E L 表示装置といった新しい表示装置への適用等により、T F T はデバイスの特性を向上させつつ小型化することが求められるようになってきている。そして、このような T F T の小型化に伴い、ゲート絶縁膜は薄膜化することが必要となってきた。具体的には、チャンネル長が 1 n m の T F T では、ゲート絶縁膜は 3 0 n m にまで薄くすることが求められている。

#### 【 0 0 0 8 】

しかしながら、島状に形成された半導体層上にゲート絶縁膜が形成されるトップゲート型の T F T の場合、ゲート絶縁膜は半導体層の全域及びこの半導体層により形成される段差を被覆するように設けなければならない。そのため、前記段差部分ではゲート絶縁膜のリーク電流が増大し易い。しかも、ゲート絶縁膜は 3 0 n m といった薄い酸化シリコン膜にするとリーク電流がさらに増大する。

#### 【 0 0 0 9 】

このように、ゲート絶縁膜を 3 0 n m 程度にまで薄膜化すると十分なデバイス特性を得ることが困難となるので、酸化シリコン膜の薄膜化には限界がある。そのため、近年、酸化シリコンよりも誘電率の高い酸化ハフニウムや酸化ジルコニウムといった金属酸化物がゲート絶縁膜の材料として注目されてきている。すなわち、このような誘電率の高い金属酸化物をゲート絶縁膜材料として用いることで、酸化シリコン膜と同じゲート絶縁膜容量を確保しながら、ゲート絶縁膜をさらに薄膜化することが可能であると期待される。

#### 【 0 0 1 0 】

酸化ハフニウムや酸化ジルコニウムといった金属酸化物からなる膜を形成する方法としては、従来、有機金属気相成長法（M O C V D 法）、スパッタリング法、或いは極薄膜の堆積法としての原子層堆積法（A L D 法）等が知られている。

#### 【 0 0 1 1 】

しかしながら、有機金属気相成長法では、原料となる有機金属化合物ガスを 5

0 0 ℃～7 0 0 ℃に加熱した基板で分解して膜を成長させるため、ガラス基板やプラスチック基板上に金属酸化物膜を形成するのは困難である。

#### 【0 0 1 2】

スパッタリング法では、比較的低温での成膜が可能である反面、高速粒子が基板に衝突するため下地膜にダメージを与え易い。そのため、スパッタリング法により形成された金属酸化物膜は、界面準位密度が高く、しかも、酸素欠損が多い。なお、金属酸化物膜の酸素欠損を補うためには、成膜後にプラズマ処理や高温でのアニール処理等が必要であるので、工程数が多く面倒である。

#### 【0 0 1 3】

原子層堆積法では、原子層を1層ずつ堆積させていくため、成膜速度が非常に遅い。したがって、この原子層堆積法は、ゲート絶縁膜の膜厚が数十 n m程度必要とされる T F T の形成には適さない。

#### 【0 0 1 4】

金属酸化物膜の他の成膜方法としては、有機金属材料を前駆体としたプラズマ C V D 法による成膜方法が提案されている。

#### 【0 0 1 5】

この成膜方法では、まず、テトラプロポキシジルコニウム ( $Zr(OC_3H_7)_4$ ) と酸素ガスとアルゴンガスとを混合させる。混合ガス中の酸素ガスとアルゴンガスとの比は1：5としている。つまり、混合ガスの全圧に対するアルゴンガスの分圧の割合は80%以下である。基板が設けられたチャンバ内に混合ガスを導入する。チャンバ内にプラズマを発生させて、テトラプロポキシジルコニウム及び酸素ガスをプラズマ放電させる。これにより、基板上に酸化ジルコニウムを堆積させる。

#### 【0 0 1 6】

##### 【特許文献1】

特開平11-279773号公報（段落0018～段落0047、図1及び図4）

#### 【0 0 1 7】

##### 【非特許文献】

森岡 怜司、他 2 名、“金属有機材料を前駆体としたプラズマ C V D による高誘電率ジルコニウム酸化膜の形成”、平成 1 5 年 1 月 2 9 日、第 2 0 回「プラズマプロセッシング研究会」（社団法人 応用物理学会 プラズマエレクトロニクス分科会 主催）予稿集、p 3 1 7 ～ p 3 1 8

#### 【 0 0 1 8 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献 1 に記載の技術では、気体分子とこの気体分子に対して適度な励起準位をもつ希ガスとの 2 種のガスを混合させ、希ガスにより気体分子を原子状化させている。つまり、酸化シリコン膜を形成する場合には、モノシランガスとアルゴンガスとを混合させて原子状のシリコンを発生させるとともに、酸素ガスとキセノンガスとを混合させて原子状の酸素を発生させることとなる。したがって、特許文献 1 に記載の技術では、酸化シリコン膜や金属酸化膜を形成するためにプラズマ発生装置が少なくとも 2 つ以上必要となってしまうので、製造装置が複雑であり、製造コストが嵩む。さらに、特許文献 1 に記載の技術では、シリコン原子を発生させる気体分子として、テトラエトキシシラン（T E O S）等の有機シリコン化合物からなるガスを用いることができないという問題がある。

#### 【 0 0 1 9 】

また、特許文献 2 の技術では、有機金属気相成長法よりも低温で、下地膜へのダメージが少なく、しかも、原子層堆積法よりも成膜速度を速くできる反面、特許文献 2 の技術で形成される酸化ジルコニウム膜には酸素欠損が多いという問題がある。

#### 【 0 0 2 0 】

この発明は、このような事情にもとづいてなされたものであり、酸素欠損の少ない膜を安価かつ容易に形成できる成膜方法、半導体素子の形成方法、及び表示装置の形成方法を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 2 1 】

##### 【課題を解決するための手段】

第 1 の観点に基づく本発明の成膜方法は、シリコン原子を有する化合物からな

るシリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する前記希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記シリコン化合物ガス及び酸化性ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板上に酸化シリコンからなる膜を形成する工程と、を具備してなることを特徴としている。

#### 【0022】

第2の観点に基づく発明の成膜方法は、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する前記希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記有機金属化合物ガス及び酸化性ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板上に金属酸化物からなる膜を形成する工程と、を具備してなることを特徴としている。

#### 【0023】

これらの発明及び以下の発明で「被処理基板」としては、例えば、シリコン、ガラス、又はプラスチック等からなる基体自体を用いることができる。また、シリコン、ガラス、又はプラスチック等からなる基体上に絶縁膜、金属膜、或いは半導体膜等を成膜したもの、或いは、前記基体上に絶縁膜、金属膜、或いは半導体膜を 1 層以上積層させてなるもの等として用いてもよい。

#### 【0024】

これらの発明によれば、プラズマ処理容器内の電子密度が従来と比べて急激に高くなるので、高密度なプラズマを生成することができる。これにより、第1の観点に基づく発明では、シリコン化合物ガス及び酸化性ガスの分解が促進される。また、第2の観点に基づく発明では、有機金属化合物ガス及び酸化性ガスの分解が促進される。

#### 【0025】

第3の観点に基づく発明の成膜方法は、シリコン原子を有する化合物からなるシリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスを含むように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、前記プラズマ処理容器内にプラズマを発

生させて前記シリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板上に酸化シリコンからなる膜を形成する工程と、を具備してなることを特徴としている。

#### 【0026】

第4の観点に基づく発明の成膜方法は、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスを含むように3種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板上に金属酸化物からなる膜を形成する工程と、を具備してなることを特徴としている。

#### 【0027】

これらの発明によれば、水素ガスと酸化性ガスとが反応するので、効率良く酸素原子が生成される。

#### 【0028】

第5の観点に基づく発明の半導体素子の形成方法は、被処理基板上の少なくとも一部に半導体層を形成する工程と、前記半導体層上に酸化シリコン層を積層させる工程と、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する前記希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように3種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記有機金属化合物ガス及び前記酸化性ガスをプラズマにて分解させ、前記酸化シリコン層上に金属酸化物膜を積層させる工程と、を具備してなることを特徴としている。

#### 【0029】

第6の観点に基づく発明の半導体素子の形成方法は、被処理基板上の少なくとも一部に半導体層を形成する工程と、前記半導体層上に酸化シリコン層を積層させる工程と、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスを含むように3種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記有機金属化合物ガス、前記酸化性ガス、及び前記水素ガスをプラズマにて分解させ、前記酸化シリコン層上に金属酸化物膜を積層させる工程と、を具備してなることを特徴としている。

## 【0 0 3 0】

第 5 及び第 6 の観点に基づく発明は、例えば、例えば、薄膜トランジスタ（T F T）や金属酸化物半導体素子（M O S 素子）等の半導体素子の形成方法として適用することができる。

## 【0 0 3 1】

第 5 の観点に基づく発明によれば、プラズマ処理容器内の電子密度を従来と比べて急激に高くすることができるため、有機金属化合物ガス及び酸化性ガスの分解が促進される。

## 【0 0 3 2】

第 6 の観点に基づく発明によれば、水素ガスと酸化性ガスとが反応するので、効率良く酸素原子が生成される。

## 【0 0 3 3】

第 7 の観点に基づく発明の表示装置の形成方法は、被処理基板上にマトリックス状に設けられた複数の薄膜トランジスタを備える表示装置の形成方法であって、前記被処理基板上に、前記複数の薄膜トランジスタを構成する複数の半導体層を形成する工程と、前記半導体層上に酸化シリコン層を積層させる工程と、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する前記希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて前記有機金属化合物ガス及び前記酸化性ガスをプラズマにて分解させ、前記酸化シリコン層上に金属酸化物膜を積層させる工程と、を具備してなることを特徴としている。

## 【0 0 3 4】

第 8 の観点に基づく発明の表示装置の形成方法は、被処理基板上にマトリックス状に設けられた複数の薄膜トランジスタを備える表示装置の形成方法であって、前記被処理基板上に、前記複数の薄膜トランジスタを構成する複数の半導体層を形成する工程と、前記半導体層上に酸化シリコン層を積層させる工程と、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスを含むように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器内に供給する工程と、前記プラズマ処理容器内にプラズマを発生さ

せて前記有機金属化合物ガス、前記酸化性ガス、及び前記水素ガスをプラズマにて分解させ、前記酸化シリコン層上に金属酸化物膜を積層させる工程と、を具備してなることを特徴としている。

#### 【0035】

第7及び第8の観点に基づく発明は、例えば、液晶表示装置、有機EL表示装置、或いは無機EL表示装置のような表示装置の形成方法として適用することができる。

#### 【0036】

第7の観点に基づく発明によれば、プラズマ処理容器内の電子密度を従来と比べて急激に高くすることができるため、有機金属化合物ガス及び酸化性ガスの分解が促進される。

#### 【0037】

第8の観点に基づく発明によれば、水素ガスと酸化性ガスとが反応するので、効率良く酸素原子が生成される。

#### 【0038】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の第1の実施形態を説明する。

#### 【0039】

始めに、化学気相成膜装置のひとつであるプラズマCVD装置（plasma enhanced chemical vapor deposition system）10について説明する。図1に示すプラズマCVD装置10は、平行平板型のプラズマCVD装置であって、プラズマ処理容器としてのチャンバ11、一对の電極12、13、高周波電源装置14、整合器15等を備えている。

#### 【0040】

被処理基板1が収容されるチャンバ11は、真空容器であって、内部が気密となるように形成されている。また、チャンバ11には、ガス導入部11aとガス排出部11bとが設けられている。ガス導入部11aからは、後述する混合ガスが図1に矢印Aで示すようにチャンバ11内に供給される。ガス排出部11bには、ターボ分子ポンプ等を用いた真空排気システム（図示省略）が設けられてい



る。この真空排気システムを稼動させることにより、チャンバ11内は所定の真空度に達するまで排気される。

#### 【0041】

プラズマが発生されるための高周波電源装置14は、負荷を調整する整合器15を介して、互いに対応する一对の電極12、13のうちの一方の電極12と電氣的に接続されている。また、他方の電極13は、プラズマが発生させるための電極として使用されるものであり、アースされている。

#### 【0042】

チャンバ11内には、被処理基板1を支持するためのステージが設けられている。この実施形態では、他方の電極13がステージを兼ねている。このステージ（電極13）には、図示しないが、被処理基板1を加熱するための加熱手段、例えばヒータやランプアニール等が設けられている。

#### 【0043】

このプラズマCVD装置10は、高周波電源装置14を稼動させ、整合器15を介して一方の電極12に高周波電力を供給することで、チャンバ11内にプラズマが発生されるように構成されている。

#### 【0044】

以下、本実施形態の成膜方法について説明する。

まず、被処理基板1を用意する。被処理基板1としては、例えば、半導体素子を形成するためのシリコン、液晶表示装置の表示回路を形成するためのガラス、及びプラスチックからなる基板等を用いることができる。本実施形態では、例えば、シリコン基板を用いている。

#### 【0045】

次に、シリコン（Si）原子を有する化合物からなるシリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含むように3種以上のガスを混合した混合ガスを用意する。なお、チャンバ11内に導入する過程でシリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを混合させて混合ガスを形成するようにしてもよい。

#### 【0046】

本実施形態では、シリコン化合物ガスであって有機金属化合物ガスでもあるテ

トラエトキシシラン ( $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ : tetra ethyl ortho silicate) ガス (以下、TEOSガスという)、酸化性ガスとしての酸素 ( $\text{O}_2$ ) ガス、及び希ガスとしてのキセノン ( $\text{Xe}$ ) ガスとを混合させて混合ガスとしている。混合ガス中のTEOSガスと $\text{O}_2$ ガスとの混合比率は1:5であり、混合ガスの全圧を100%とした場合の $\text{Xe}$ ガスの分圧の割合 $P_r$  (希釈率) は  $85\% \leq P_r < 100\%$ 、例えば、90%である。

#### 【0047】

被処理基板1を図1に示すプラズマCVD装置10のチャンバ11内に收容する。真空排気システムを稼働させ、チャンバ11内を実質的に真空状態とする。チャンバ11内を真空排気処理した後、チャンバ11内の気体圧力が60Paとなるまで、このチャンバ11内に前記混合ガスを供給する。加熱手段により、チャンバ11内の被処理基板1を300℃で加熱する。高周波電源装置14を稼働させ、整合器15を介して一方の電極12に、500W、40MHzの高周波電力を供給する。これにより、チャンバ11内にプラズマが発生される。チャンバ11内は、 $\text{Xe}$ ガスが豊富であるため、電子密度が高い状態となっている。したがって、高密度なプラズマが生成されるので、 $\text{O}_2$ ガス及びTEOSガスは効率良くプラズマにて分解する。これにより、被処理基板1の一方の面上に酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ ) 分子が堆積し、酸化シリコン膜 (以下、 $\text{SiO}_2$ 膜という) が形成される。

#### 【0048】

本実施形態の成膜方法により形成した $\text{SiO}_2$ 膜の特性を以下のようにして評価した。

#### 【0049】

混合ガスの全圧に対する $\text{Xe}$ ガスの分圧の割合が異なる混合ガスを複数種類用意し、夫々について、上述のようにして $\text{SiO}_2$ 膜を形成した。形成された $\text{SiO}_2$ 膜上にアルミニウム電極を蒸着させて金属酸化物半導体素子 (metal-oxide semiconductor、以下、MOS素子という) を形成した。各MOS素子の $\text{SiO}_2$ 膜の容量-電圧特性を測定することにより、各MOS素子のフラットバンド電圧を求めた。

## 【0050】

図2は、混合ガス中のXeガスの分圧の割合( $P_r$ )とMOS素子のフラットバンド電圧との関係を示す図である。なお、一般的に、 $SiO_2$ 膜は、膜中の固定電荷が多いので、フラットバンド電圧が負方向にシフトする。

## 【0051】

図2に示すように、混合ガス中のXeガスの分圧の割合 $P_r$ を $0\% \leq P_r < 85\%$ として $SiO_2$ 膜を形成した従来のMOS素子では、フラットバンド電圧は約 $-2.3V$ とほぼ横ばいであった。これに対し、混合ガス中のXeガスの分圧の割合 $P_r$ を $85\% \leq P_r < 100\%$ として $SiO_2$ 膜を形成した本実施形態のMOS素子では、フラットバンド電圧が約 $-2.0V \sim$ 約 $-1.0V$ と、従来のMOS素子と比べて絶対値が小さくなった。

## 【0052】

ところで、 $SiO_2$ 膜は、従来より、膜中の固定電荷密度を低くすることが求められている。そして、フラットバンド電圧の絶対値が小さくなるということは、膜中の固定電荷密度が低くなっていることを意味している。つまり、本実施形態のように、混合ガス中のXeガスの分圧の割合 $P_r$ を $85\% \leq P_r < 100\%$ として $SiO_2$ 膜を形成することで、固定電荷密度の低い $SiO_2$ 膜が得られることがわかった。

## 【0053】

図3は、混合ガス中のXeガスの分圧の割合( $P_r$ )と混合気体の電子密度との関係を示す図である。

## 【0054】

図3に示すように、混合ガス中のXeガスの分圧の割合 $P_r$ が $0\% \leq P_r < 85\%$ では、混合ガス中の電子密度が $10^9$ 程度であるが、混合ガス中のXeガスの分圧の割合 $P_r$ を $85\% \leq P_r < 100\%$ とすると、混合ガス中の電子密度が $10^{10} \sim 10^{12}$ 程度と数十倍から数百倍多くなる。

## 【0055】

この測定結果より、本実施形態の成膜方法では、プラズマ中で電子密度を急激に上昇させることができることがわかった。これは、Xeガスが単原子分子であ

り、他原子分子のように解離反応によるプラズマ中の電子のエネルギー損失がないためであると考えられる。つまり、解離反応による電子のエネルギー損失がないと、供給する高周波電力が一定である場合には、プラズマ中の電子密度が高くなると考えられる。

#### 【0056】

したがって、本実施形態によれば、プラズマ中の電子密度を高くすることができるので、TEOSガス及びO<sub>2</sub>ガスのプラズマにて分解を促進させることができる。よって、Si原子及びO原子を効率よく生成させることができる。また、O原子が効率よく生成されると、SiO<sub>2</sub>膜中の酸素欠損が抑制されるので、形成されたSiO<sub>2</sub>膜のリーク電流を小さくすることができる。

#### 【0057】

本発明の第2の実施形態を説明する。

#### 【0058】

第1の実施形態では、チャンバ11内の気体圧力を60Paとしているため、混合ガスの全圧に対する希ガス（Xeガス）の分圧の割合が大きくなるほど（希ガスで希釈するほど）、混合ガスの全圧に対するTEOSガスの分圧の割合は小さくなる。そのため、混合ガスの全圧に対する希ガスの分圧の割合Prによって成膜速度が遅くなることがある。製造時間は製品の製造コストを左右する要因のひとつであるため、成膜時間は短い方が好ましい。そこで、本実施形態では、成膜速度の向上を実現できる成膜方法について説明する。

#### 【0059】

Si原子を有する化合物からなるシリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含むように3種以上のガスを混合した混合ガスを形成する。本実施形態では、シリコン化合物ガスとして有機金属化合物ガスでもあるTEOSガス、酸化性ガスとしてO<sub>2</sub>ガス、希ガスとしてXeガスを用意する。

#### 【0060】

チャンバ11内に、TEOSガスとO<sub>2</sub>ガスとを、混合比率が1：5、かつ、合計の分圧が10Paとなるように供給する。その後、チャンバ11内に全圧に対するXeガスの分圧の割合Pr（希釈率）が85% ≤ Pr < 100%となるよ

うにXeガスを供給する。これにより、チャンバ11内で混合ガスとする。他の工程は、上述した第1の実施形態と同じであるから重複する説明は省略する。

#### 【0061】

図4は、混合ガス中のXeガスの分圧の割合( $P_r$ )とSiO<sub>2</sub>膜の成膜速度との関係を示す図である。

#### 【0062】

図4に示すように、混合ガス中のXeガスの分圧の割合 $P_r$ を $0\% \leq P_r < 90\%$ としてSiO<sub>2</sub>膜を形成すると、成膜速度が約20nm/分とほぼ横ばいであった。これに対し、混合ガス中のXeガスの分圧の割合 $P_r$ を $90\% \leq P_r \leq 98\%$ としてSiO<sub>2</sub>膜を形成すると、成膜速度が約20nm/分から約55nm/分に上昇した。

#### 【0063】

また、混合ガス中のXeの分圧の割合 $P_r$ を95%とするとともに混合ガスの全圧を200PaとしてSiO<sub>2</sub>膜を形成し、このSiO<sub>2</sub>膜上にアルミニウム電極を蒸着させてMOS素子を形成した。このMOS素子についてフラットバンド電圧を評価したところ、従来のMOS素子と比べてその絶対値が低下することがわかった。したがって、混合ガスの全圧に対するXeの分圧の割合が95%、混合ガスの全圧が200Paの条件下でSiO<sub>2</sub>膜を形成すると、成膜速度が速く、しかも、膜質改善効果も得られる。

#### 【0064】

TEOSガス及びO<sub>2</sub>ガスが微量であっても混合ガス中にこれらのガスの双方が存在している間は、固定電荷密度の低く、しかも、リーク電流の小さいSiO<sub>2</sub>膜を形成することができる。しかしながら、Xeガスの分圧の割合 $P_r$ が混合ガスの全圧に対して98%を越える程度にまで混合ガスがXeガスのより希釈されると成膜速度は遅くなる。したがって、成膜速度が速く、しかも、良好な膜質改善効果が得られるようにするためには、混合ガスの全圧に対するXeガスの分圧の割合 $P_r$ は $90\% \leq P_r \leq 98\%$ とするのが好ましい。

#### 【0065】

以上のように、第1及び第2の本実施形態の成膜方法によれば、Si原子を有

する化合物であるシリコン化合物ガス（第 1 及び第 2 の実施形態では、T E O S ガスであるため有機金属化合物ガスでもある）、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるようにとなるように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器（チャンバ 1 1）内に供給する工程と、プラズマ処理容器にプラズマを発生させてシリコン化合物ガス及び酸化性ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板 1 上に  $S i O_2$  膜を形成する工程とを具備しているため、酸素欠損の少ない  $S i O_2$  膜を安価かつ容易に形成できる（請求項 1 及び請求項 5）。

#### 【0066】

また、第 1 及び第 2 の本実施形態の成膜方法によれば、固定電荷密度を低く、しかも、リーク電流の小さい  $S i O_2$  膜が得られる。すなわち、 $S i O_2$  膜の特性を改善することができる。しかも、有機金属気相成長法よりも低温（300℃程度）で  $S i O_2$  膜を形成することができる（請求項 1 及び請求項 5）。

#### 【0067】

さらに、全圧に対する希ガスの分圧の割合  $P_r$  を  $90\% \leq P_r \leq 98\%$  とすることにより、成膜速度を従来よりも速くすることができる。

#### 【0068】

なお、第 1 及び第 2 の実施形態では、希ガスとして X e ガスを用いたが、希ガスとしては、クリプトン（K r）ガス、アルゴン（A r）ガス、ネオン（N e）ガス、或いは、ヘリウム（H e）を用いてもよい。ただし、電子密度が高い方がシリコン化合物ガス（有機金属化合物ガス）及び酸化性ガスを効率良くプラズマにて分解させることができるので、希ガスとしては電子密度が高い方が好ましい。したがって、プラズマ処理容器（チャンバ 1 1）内の電子密度をより高めるためには、希ガスは、X e ガス > K r ガス > A r ガス > N e ガス > H e ガスの順で好ましい。

#### 【0069】

本発明の第 3 の実施形態を説明する。

#### 【0070】

まず、被処理基板 1 を用意する。被処理基板 1 としては、第 1 の実施形態と同

様に、例えば、半導体素子を形成するためのシリコン、液晶表示装置の表示回路を形成するためのガラス、及びプラスチックからなる基板等を用いることができる。本実施形態では、例えば、シリコン基板を用いている。

#### 【0071】

次に、Si原子を有する化合物からなるシリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガス（以下、H<sub>2</sub>ガスという）を有するように3種以上のガスを混合した混合ガスを用意する。なお、チャンバ11内に導入する過程でシリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを混合させて混合ガスを形成するようにしてもよい。

#### 【0072】

本実施形態では、シリコン化合物ガスであって有機金属化合物ガスでもあるTEOSガス、酸化性ガスとしてのO<sub>2</sub>ガス、及びH<sub>2</sub>とを混合させて混合ガスとしている。混合ガス中のTEOSガスとO<sub>2</sub>ガスとの混合比率は1：15であり、混合ガスの全圧を100%とした場合のH<sub>2</sub>ガスの分圧の割合P<sub>h</sub>（希釈率）は0% < P<sub>h</sub> ≤ 3%としている。

#### 【0073】

本実施形態では、TEOSガスとO<sub>2</sub>ガスとの混合比率が1：15で混合ガス中のH<sub>2</sub>ガスの分圧の割合P<sub>h</sub>が0.5%の混合ガスと、TEOSガスとO<sub>2</sub>ガスとの混合比率が1：15で混合ガス中のH<sub>2</sub>ガスの分圧の割合P<sub>h</sub>が3%の混合ガスとの2種類の混合ガスを用意した。

#### 【0074】

被処理基板1を図1に示すプラズマCVD装置10のチャンバ11内に收容する。プラズマCVD装置10については、第1の実施形態と同じであるため、重複する説明は省略する。

#### 【0075】

真空排気システムを稼働させ、チャンバ11内を実質的に真空状態とする。チャンバ11内を真空排気処理した後、チャンバ11内の気体圧力が80Paとなるまで、このチャンバ11内に混合ガスを供給する。加熱手段により、チャンバ11内の被処理基板1を300℃で加熱する。高周波電源装置14を稼働させ、

整合器 1 5 を介して一方の電極 1 2 に高周波電力を供給する。これにより、チャンバ 1 1 内にプラズマが発生される。プラズマ中では、TEOS ガスが分解されて Si 原子が生成される。また、プラズマ中では、H<sub>2</sub> ガスと O<sub>2</sub> ガスとが反応するので、効率良く O 原子が生成される。これにより、被処理基板 1 上に SiO<sub>2</sub> 分子が堆積し、SiO<sub>2</sub> 膜が形成される。

#### 【0076】

本実施形態の成膜方法により形成した SiO<sub>2</sub> 膜の特性を以下のようにして評価した。

#### 【0077】

従来のように、TEOS ガスと O<sub>2</sub> ガスとを 1 : 1 5 の混合比率で混合した混合ガスと、本実施形態のように、TEOS ガスと O<sub>2</sub> ガスとの混合比率が 1 : 1 5 かつ混合ガス中の H<sub>2</sub> ガスの分圧の割合 P<sub>h</sub> が 0. 5 % の混合ガス、及び、TEOS ガスと O<sub>2</sub> ガスとの混合比率が 1 : 1 5 かつ混合ガス中の H<sub>2</sub> ガスの分圧の割合 P<sub>h</sub> が 3 % の混合ガスとを用意し、夫々について、上述のようにして SiO<sub>2</sub> 膜を形成した。形成された SiO<sub>2</sub> 膜上にアルミニウム電極を蒸着させて MOS 素子を形成した。各 MOS 素子の SiO<sub>2</sub> 膜の容量－電圧特性を測定することにより、各 MOS 素子のフラットバンド電圧を求めた。

#### 【0078】

図 5 は、混合ガス中の H<sub>2</sub> ガスの分圧の割合 (P<sub>h</sub>) と MOS 素子のフラットバンド電圧との関係を示す図である。

#### 【0079】

図 5 に示すように、H<sub>2</sub> ガスを含まない混合ガスで SiO<sub>2</sub> 膜を形成した従来の MOS 素子では、フラットバンド電圧が約 - 2. 0 V であった。これに対し、混合ガスの全圧に対する分圧の割合 P<sub>h</sub> が 0. 5 % となるように H<sub>2</sub> ガスを混在させた混合ガスで SiO<sub>2</sub> 膜を形成した MOS 素子では、フラットバンド電圧が約 - 1. 8 V、混合ガスの全圧に対する分圧の割合 P<sub>h</sub> が 3 % となるように H<sub>2</sub> ガスを混在させた混合ガスで SiO<sub>2</sub> 膜を形成した MOS 素子では、フラットバンド電圧が約 - 1. 4 V と、夫々従来の MOS 素子と比べて絶対値が小さくなった。したがって、混合ガス中に H<sub>2</sub> ガスを混在させることにより、固定電荷密度



の低い  $\text{SiO}_2$  膜を形成することができることがわかった。

#### 【0080】

これは、プラズマ中では、 $\text{H}_2$  ガスと  $\text{O}_2$  ガスとが反応するので、効率良く  $\text{O}$  原子が生成されるためであると考えられる。このように、本実施形態の成膜方法では、 $\text{O}$  原子が効率的に生成されるので、 $\text{SiO}_2$  膜中の酸素欠損が抑制されて、 $\text{SiO}_2$  膜のリーク電流を小さくすることができる。

#### 【0081】

なお、混合ガス中には  $\text{O}_2$  ガスと  $\text{H}_2$  ガスとが混在している。そのため、混合ガス中の  $\text{H}_2$  ガスの分圧の割合  $P_h$  が 4 % 以上となると  $\text{O}_2$  ガスと爆発的に反応してしまうおそれがある。したがって、 $\text{H}_2$  ガスの分圧の割合  $P_h$  を 4 % 以上とすることは、成膜工程及び成膜装置において多くの注意が必要であり、あまり好ましくない。混合ガス中には、 $\text{H}_2$  ガスが存在していれば、上述のような効果が得られるので、安全性及び製造コストを考慮すると、混合ガス中の  $\text{H}_2$  ガスの分圧の割合  $P_h$  (希釈率) は  $0 \% < P_h \leq 3 \%$  とするのが好ましい。

#### 【0082】

以上のように、第 3 の本実施形態の成膜方法によれば、 $\text{Si}$  原子を有する化合物からなるシリコン化合物ガス (第 3 の実施形態では、 $\text{TEOS}$  ガスであるため有機金属化合物ガスでもある)、酸化性ガス、及び  $\text{H}_2$  ガスを含むように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器 (チャンバ 11) 内に供給する工程と、プラズマ処理容器内にプラズマを発生させてシリコン化合物ガス、酸化性ガス、及び  $\text{H}_2$  ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板 1 上に  $\text{SiO}_2$  膜を形成する工程とを具備しているので、酸素欠損の少ない  $\text{SiO}_2$  膜を安価かつ容易に形成できる (請求項 2 及び請求項 6)。

#### 【0083】

また、第 1 及び第 2 の本実施形態の成膜方法によれば、固定電荷密度を低く、しかも、リーク電流の小さい  $\text{SiO}_2$  膜が得られる。すなわち、 $\text{SiO}_2$  膜の特性を改善することができる。しかも、有機金属気相成長法よりも低温 (300℃ 程度) で  $\text{SiO}_2$  膜を形成することができる (請求項 2 及び請求項 6)。

#### 【0084】

なお、第1～第3の実施形態では、Si原子を有する化合物からなるシリコン化合物ガスとして有機金属化合物でもあるTEOSガスを用いたが、Si原子を有する化合物からなるシリコン化合物ガスとしては、この他にも、例えば、SiH<sub>4</sub>ガス、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス、SiF<sub>4</sub>ガス、SiCl<sub>4</sub>ガス、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ガス、或いはこれらのうちの少なくとも2種を含むガス等を用いてもよい。

#### 【0085】

また、第1～第3の実施形態では、酸化性ガスとしてO<sub>2</sub>ガスを用いたが、酸化性ガスとしては、この他にも、例えば、O<sub>3</sub>（オゾン）ガス、N<sub>2</sub>O（酸化二窒素）ガス、NO（一酸化窒素）ガス、CO（一酸化炭素）ガス、CO<sub>2</sub>（二酸化炭素）ガス等を用いてもよい。このうち、O<sub>3</sub>ガスは、他の酸化性ガスと比べて分解し易く、反応性が高いため、好ましい。

#### 【0086】

ただし、酸化性ガスとして窒素（N）原子を有する化合物からなるガス（N<sub>2</sub>OガスやNOガス）を用いると、界面にN原子が局在する。そのため、シリコン基板上にSiO<sub>2</sub>分子を堆積させた場合には、界面準位密度が高くなるので、半導体素子としてはあまり好ましくない。そして、この傾向は、プラズマ中の電子密度が高くなるほど顕著になる。つまり、第1～第3の実施形態で説明した成膜方法（請求項1，2，5，6の発明）では、この傾向が顕著になる。

#### 【0087】

これに対し、酸化性ガスとして炭素（C）原子を有する化合物からなるガスCOガスやCO<sub>2</sub>ガスを用いるのは好ましい。これは、TEOSガス自体がC原子を有しているので、酸化性ガスとしてCを含むガスCOガスやCO<sub>2</sub>ガスを用いても、形成されるSiO<sub>2</sub>膜の純度には影響がないと考えられるためである。

#### 【0088】

また、Siを含むシリコン化合物ガスとしてTEOSガスを用いると、カバー性の良いSiO<sub>2</sub>膜を形成することができる。そのため、液晶表示装置20が備える薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor、以下、TFTという）のように、表面に段差（凹凸）がある選択領域にSiO<sub>2</sub>膜を形成することが必要な場合に好適である。つまり、Si原子を有する化合物からなるシリコン化合物ガスと

してTEOSガスを用いてSiO<sub>2</sub>膜からなるゲート絶縁膜を形成することで、絶縁性の良好なゲート絶縁膜を備えたTFTが得られることとなる。

#### 【0089】

したがって、カバー性の良いSiO<sub>2</sub>膜を形成するためには、Si原子を有する化合物からなるシリコン化合物ガスとしてTEOSガスを用いるのが好ましい。また、Si有する化合物からなるシリコン化合物ガスとしてTEOSガスを用いる場合には、酸化性ガスとして、O<sub>2</sub>ガス、O<sub>3</sub>ガス、COガス、及びCO<sub>2</sub>ガスのうちの少なくとも1つを含むガスを用いるのが好ましい（請求項3）。

#### 【0090】

一方、Si原子を有するシリコン化合物ガスとして、SiH<sub>4</sub>ガスやSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス等のシランガスのような無機化合物からなるガスを用いる場合には、酸化性ガスとして用いられるCOガスやCO<sub>2</sub>ガス中のC原子はSiO<sub>2</sub>の成膜工程においては不純物となりうる。そのため、シリコン化合物ガスとしてシランガスを用いる場合には、酸化性ガスとしてO<sub>2</sub>ガス及びO<sub>3</sub>ガスのうちの少なくとも一方を含むガスを用いるのが好ましい。このようにすることにより、純度の高いSiO<sub>2</sub>膜を形成することができる（請求項4）。

#### 【0091】

また、第1～第3の実施形態の効果は、プラズマの励起周波数やプラズマ源によつては影響されない。

#### 【0092】

より高密度なプラズマを得るためには、高い励起周波数、例えば、2.45GHzやそれ以上の周波数のマイクロ波を用いるのが好ましい。マイクロ波を用いたプラズマ源としては、例えば、無磁場マイクロ波プラズマ源の1つである表面波プラズマとするとよい。

#### 【0093】

次に、本発明の第4の実施形態を説明する。無磁場マイクロ波プラズマCVD装置50による成膜方法の実施形態を、図6を参照して説明する。無磁場マイクロ波プラズマCVD装置50は、プラズマ処理容器としての真空容器51と、マイクロ波源52と、導波管53と、複数のスロット54と、誘電体部材55と、

ガス導入口 5 6 と、ガス排気口 5 7 と、基板支持台 5 8 と、を備えている。

#### 【0 0 9 4】

基板支持台 5 8 は、真空容器 5 1 内に設けられており、真空容器 5 1 には、成膜処理される被処理基板 1、例えば液晶表示装置の表示回路が形成されるガラス基板が搬入・搬出される図示しないゲートが設けられている。真空容器 5 1 の有効処理面積は、例えば 7 0 c m × 6 0 c m である。マイクロ波源 5 2 は、周波数例えば 2 . 4 5 G H z のマイクロ波を出力する。導波管 5 3 は、例えば矩形導波管からなり幅が例えば 9 c m、高さが例えば 3 c m である。

#### 【0 0 9 5】

複数のスロット 5 4 は、真空容器 5 1 の上面と対向する導波管 5 3 の側壁面 5 3 a に設けられている。誘電体部材 5 5 は、真空耐圧を保持できる厚さと、マイクロ波を透過させる材料例えば石英、ガラス、セラミック等の材料からなる窓である。ガス導入口 5 6 は、図示しない原料ガス収納容器に配管により接続され、予め定められた流量、流速で供給されるように構成されている。ガス排気口 5 7 は、処理済みのガスを排気するための配管である。

#### 【0 0 9 6】

真空容器 5 1 内は、予め定められた真空度に排気されたのち、ガス導入口 5 6 から予め定められた流量、流速で原料となるガスを含む混合ガスが真空容器 5 1 内に供給される。真空容器 5 1 内に、マイクロ波源 5 2 の発振器にて発振されたマイクロ波は、導波管 5 3 を伝播し、導波管アンテナを構成するスロット 5 4、誘電体部材 5 5 を介して真空容器 5 1 内に放射される。スロット 5 4 から真空容器 5 1 内に放射されたマイクロ波によってプラズマを生成し、成膜処理を行う。

#### 【0 0 9 7】

まず、被処理基板 1 を用意する。被処理基板 1 としては、例えば、半導体素子を形成するためのシリコン、液晶表示装置の表示回路を形成するためのガラス、及びプラスチックからなる基板等を用いることができる。本実施形態では、例えば、シリコン基板を用いている。

#### 【0 0 9 8】

次に、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含むように 3 種以上の

ガスを混合した混合ガスを用意する。なお、チャンバ 11 内に導入する過程で有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを混合させて混合ガスを形成するようにしてもよい。

#### 【0099】

本実施形態では、有機金属化合物ガスとしてのテトラプロポキシハフニウム ( $\text{Hf}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) ガス、酸化性ガスとしての  $\text{O}_2$  ガス、及び希ガスとしての Ar ガスとを混合させて混合ガスとしている。混合ガス中の Ar ガスの分圧の割合  $P_r$  (希釈率) は  $85\% \leq P_r < 100\%$ 、例えば、90%である。具体的には、本実施形態では、テトラプロポキシハフニウムガスと  $\text{O}_2$  ガスと Ar ガスとの混合比率は 2% : 8% : 90% である。

#### 【0100】

被処理基板 1 をプラズマ CVD 装置 10 のチャンバ 11 内に収容する。真空排气システムを稼働させ、チャンバ 11 内を実質的に真空状態とする。チャンバ 11 内を真空排气処理した後、チャンバ 11 内の気体圧力が 80 Pa となるまでチャンバ 11 内に混合ガスを供給する。高周波電源装置 14 を稼働させ、1000 W、2.45 G のマイクロ波を用いて、チャンバ 11 内に無磁場マイクロ波プラズマ源の 1 つである表面波プラズマが発生される。チャンバ 11 内は、Ar ガスが豊富であるため、電子密度が高い状態となっている。したがって、高密度な表面波プラズマが生成されるので、 $\text{O}_2$  ガス及びテトラプロポキシハフニウムガスは効率良くプラズマにて分解する。これにより、被処理基板 1 の一方の面上に酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ ) 分子が堆積し、誘電率の高い酸化ハフニウム膜 (以下、 $\text{HfO}_2$  膜という) が形成される。

#### 【0101】

図 7 は、混合ガス中の Ar ガスの分圧の割合 ( $P_r$ ) と混合気体の電子密度との関係を示す図である。

#### 【0102】

図 7 に示すように、混合ガス中の Ar ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $0\% \leq P_r < 85\%$  では、混合ガス中の電子密度が  $10^9$  程度であるが、混合ガス中の Ar ガスの分圧の割合  $P_r$  を  $85\% \leq P_r < 100\%$  とすると、混合ガス中の電子密度が

1010~1012程度と数十倍から数百倍多くなることがわかった。

#### 【0103】

この測定結果より、本実施形態の成膜方法では、プラズマ中で電子密度を急激に上昇させることができることがわかった。これは、Xeガスと同様に、Arガスが単原子分子であり、他原子分子のように解離反応によるプラズマ中の電子のエネルギー損失がないためであると考えられる。つまり、解離反応による電子のエネルギー損失がないと、供給する高周波電力が一定である場合には、プラズマ中の電子密度が高くなると考えられる。

#### 【0104】

本発明の第5の実施形態を説明する。

まず、被処理基板1を用意する。被処理基板1としては、例えば、シリコン、ガラス、又はプラスチック等からなる基板を用いることができる。本実施形態では、例えば、シリコン基板を用いている。

#### 【0105】

次に、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及びH<sub>2</sub>ガスを含むように3種以上のガスを混合した混合ガスを用意する。本実施形態では、有機金属化合物ガスとしてのテトラプロポキシハフニウムガス、酸化性ガスとしてのO<sub>2</sub>ガス、及びH<sub>2</sub>ガスとを混合させて混合ガスとしている。混合ガス中のH<sub>2</sub>ガスの分圧の割合P<sub>h</sub>（希釈率）を0% < P<sub>h</sub> ≤ 3%とするのがこのましい。これは第3の実施形態で記載したように、混合ガス中のH<sub>2</sub>ガスの分圧の割合P<sub>h</sub>が4%以上となるとO<sub>2</sub>ガスと爆発的に反応してしまうおそれがあるためである。具体的には、本実施形態では、テトラプロポキシハフニウムガスとO<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとの混合比率は20%：78%：2%である。

#### 【0106】

被処理基板1をプラズマCVD装置10のチャンバ11内に收容する。真空排気システムを稼働させ、チャンバ11内を実質的に真空状態とする。チャンバ11内を真空排気処理した後、チャンバ11内の気体圧力が80Paとなるまでチャンバ11内に混合ガスを供給する。高周波電源装置14を稼働させ、1000W、2.45Gのマイクロ波を用いて、チャンバ11内に無磁場マイクロ波プラ

ズマ源の 1 つである表面波プラズマが発生される。表面波プラズマ中では、テトラプロポキシハフニウムガスが分解されて H f 原子が生成される。また、表面波プラズマ中では、H<sub>2</sub> ガスと O<sub>2</sub> ガスとが反応するので、効率良く O 原子が生成される。これにより、被処理基板 1 上に H f O<sub>2</sub> 分子が堆積し、誘電率の高い H f O<sub>2</sub> 膜が形成される。

#### 【0 1 0 7】

第 4 及び第 5 の実施形態の成膜方法で形成した H f O<sub>2</sub> 膜の特性を以下のようにして評価した。

#### 【0 1 0 8】

シリコン基板上に、従来の成膜方法（テトラプロポキシハフニウムガスと O<sub>2</sub> ガスとを 2 0 % : 8 0 % の割合で混合させた混合ガスを用いた成膜方法）、第 4 の実施形態の成膜方法、及び第 5 の実施形態の成膜方法で夫々 H f O<sub>2</sub> 膜を形成した。夫々の H f O<sub>2</sub> 膜について、電流－電圧特性を測定した。

#### 【0 1 0 9】

図 8 は、従来の成膜方法により形成した H f O<sub>2</sub> 膜、第 4 の実施形態の成膜方法で形成した H f O<sub>2</sub> 膜、及び第 5 の実施形態の成膜方法で形成した H f O<sub>2</sub> 膜に、2 M V / c m の電界を印加した時のリーク電流を示す図である。

#### 【0 1 1 0】

図 8 に示すように、従来の成膜方法により形成した H f O<sub>2</sub> 膜では、リーク電流が 1 0 - 1 1 (A) 程度である。これに対し、第 4 の実施形態や第 5 の実施形態のようにして形成した H f O<sub>2</sub> 膜では、リーク電流は夫々 1 0 - 1 2 (A) 程度となった。したがって、第 4 の実施形態や第 5 の実施形態の成膜方法では、従来の成膜方法と比べて金属酸化膜のリーク電流を低下させることができる。

#### 【0 1 1 1】

これは、第 4 の実施形態の成膜方法では、プラズマが高密度化し、テトラプロポキシハフニウムガス及び O<sub>2</sub> ガスが効率良くプラズマにて分解されることで、形成される H f O<sub>2</sub> 膜が緻密化するとともに、酸素欠損量が減少したためであると考えられる。

#### 【0 1 1 2】

また、第5の実施形態の成膜方法では、プラズマ中で $O_2$ ガスと $H_2$ ガスとが反応し、 $O$ 原子及び $H$ 原子が発生する。そのため、形成される $HfO_2$ 膜の酸素欠損量が減少するとともに、酸素欠陥が水素終端されるためであると考えられる。

#### 【0113】

また、第4の実施形態の成膜方法では、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する前記希ガスの分圧の割合 $P_r$ が $85\% \leq P_r < 100\%$ となるように3種のガスを混合してなる混合ガスを用いて成膜しているため、後述する第6の実施形態と同様に、膜中の $C$ 原子濃度を抑制することができる。

#### 【0114】

さらに、第5の実施形態の成膜方法では、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスを含むように3種のガスを混合してなる混合ガスを用いて成膜しているため、後述する第7の実施形態と同様に、膜中の $C$ 原子濃度を抑制することができる。

#### 【0115】

第4及び第5の実施形態によれば、酸素欠損の少ない金属酸化膜を安価かつ容易に形成できる。また、金属酸化膜のリーク電流を小さくするとともに膜中の $C$ 原子濃度を抑制して、膜の特性を改善することができる。

#### 【0116】

本発明の第6の実施形態を説明する。

#### 【0117】

本実施形態では、有機金属化合物ガスとしてのテトラメチルアルミニウムガス（以下、 $TMA$ ガスという）、酸化性ガスとしての $O_2$ ガス、及び希ガスとしての $Kr$ ガスを混合させて混合ガスとしている。また、混合ガス中の $Kr$ ガスの分圧 $P_r$ （希釈率）は $85\% \leq P_r < 100\%$ 、例えば、 $98\%$ としている。具体的には、本実施形態では、 $TMA$ ガスと $O_2$ ガスと $Kr$ ガスとの混合比率は、 $0.5\% : 1.5\% : 98\%$ である。なお、他の工程は、上述した第4の実施形態と同じであるから重複する説明は省略する。このようにすることにより、 $Al$



$\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が形成される。

#### 【0118】

本発明の第7の実施形態を説明する。

#### 【0119】

本実施形態では、有機金属化合物ガスとしてのTMAガス、酸化性ガスとしての $\text{O}_2$ ガス、及び $\text{H}_2$ ガスとを混合させて混合ガスとしている。具体的には、TMAガスと $\text{O}_2$ ガスと $\text{H}_2$ ガスとの混合比率は10%：89%：1%である。なお、他の工程は、上述した第5の実施形態と同じであるから重複する説明は省略する。このようにすることにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が形成される。

#### 【0120】

第6及び第7の実施形態の成膜方法で形成した $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の特性を以下のようにして評価した。

#### 【0121】

シリコン基板上に、従来の成膜方法（TMAガスと $\text{O}_2$ ガスとを10%：90%の割合で混合させた混合ガスを用いた成膜方法）、第6の実施形態の成膜方法、及び第7の実施形態の成膜方法で夫々膜厚200nmの $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を形成した。夫々の $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜について、SIMS（二次イオン質量分析法）によって膜中のC原子濃度を測定した。なお、プラズマの圧力は80Pa、電力は1000Wである。

#### 【0122】

図9は、従来の成膜方法により形成した $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜、第6の実施形態の成膜方法で形成した $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜、及び第7の実施形態の成膜方法で形成した $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜のC原子濃度を示している。

#### 【0123】

図9に示すように、従来の成膜方法により形成した $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜では、C原子濃度が $10^{21}$ （個/cm<sup>3</sup>）程度である。これに対し、第6の実施形態や第7の実施形態のようにして形成した $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜では、C原子濃度が $10^{19}$ （個/cm<sup>3</sup>程度）となった。したがって、第6の実施形態や第7の実施形態の成膜方法では、従来の成膜方法と比べてC原子濃度が低下させることができる。

## 【0 1 2 4】

これは、第 6 の実施形態の成膜方法では、希ガス（K r ガス）によりプラズマが高密度化され、O 原子の生成効率が向上したことに起因する。つまり、O 原子が増加すると、炭素との燃焼反応により C O や C O<sub>2</sub> の生成量が増加する。これら C O や C O<sub>2</sub> は揮発性が高いため、膜中に取り込まれることなく排気され易い。そのため、膜中の C 原子濃度が低下したものと考えられる。

## 【0 1 2 5】

また、第 7 の実施形態に成膜方法では、プラズマ中の O<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> の反応により、多量の O 原子が生成されるためであると考えられる。O 原子が多量に生成されると、第 6 の実施形態と同様に、炭素との燃焼反応により C O や C O<sub>2</sub> の生成量が増加する。これら C O や C O<sub>2</sub> は揮発性が高いため、膜中に取り込まれることなく排気され易い。そのため、膜中の C 原子濃度が低下したものと考えられる。

## 【0 1 2 6】

また、第 6 の実施形態の成膜方法では、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、前記希ガスの分圧の割合 P<sub>r</sub> が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように 3 種のガスを混合してなる混合ガスを用いて成膜しているため、後述する第 4 の実施形態と同様に、金属酸化膜のリーク電流を小さくすることができる。

## 【0 1 2 7】

さらに、第 7 の実施形態の成膜方法では、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び水素ガスを含むように 3 種のガスを混合してなる混合ガスを用いて成膜しているため、後述する第 5 の実施形態と同様に、金属酸化膜のリーク電流を小さくすることができる。

## 【0 1 2 8】

第 4 及び第 5 の実施形態によれば、酸素欠損の少ない金属酸化膜を安価かつ容易に形成できる。また、金属酸化膜のリーク電流を小さくするとともに膜中の C 原子濃度を抑制して、膜の特性を改善することができる。

## 【0 1 2 9】

以上のように、第 4 及び第 6 の実施形態の成膜方法によれば、有機金属化合物

ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器（チャンバ 11）内に供給する工程と、プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて有機金属化合物ガス及び酸化性ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板 1 上に金属酸化膜を形成する工程とを具備しているもので、誘電率の高く、しかも、酸素欠損の少ない金属酸化膜を安価かつ容易に形成できる（請求項 5）。

#### 【0130】

また、第 4 及び第 6 の本実施形態の成膜方法によれば、金属酸化膜のリーク電流を小さくすることができるとともに、膜中の C 原子濃度を抑制することができる。したがって、金属酸化膜の特性が改善される。しかも、有機金属気相成長法よりも低温で金属酸化膜を形成することができる（請求項 5）。

#### 【0131】

第 5 及び第 7 の実施形態の成膜方法によれば、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び  $H_2$  ガスを含むように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器（チャンバ 11）内に供給する工程と、プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び  $H_2$  ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板 1 上に金属酸化膜を形成する工程とを具備しているもので、誘電率の高く、しかも、酸素欠損の少ない金属酸化膜を安価かつ容易に形成できる（請求項 6）。

#### 【0132】

また、第 5 及び第 7 の実施形態の成膜方法によれば、金属酸化膜のリーク電流を小さくすることができるとともに、膜中の C 原子濃度を抑制することができる。したがって、金属酸化膜の特性が改善される。しかも、有機金属気相成長法よりも低温で金属酸化膜を形成することができる（請求項 6）。

#### 【0133】

なお、第 4 及び第 5 の実施形態では、有機金属化合物ガスをテトラプロポキシハフニウムガスとし、第 6 及び第 7 の実施形態では、有機金属化合物ガスを TMA ガスとしたが、有機金属化合物ガスはこれに限定されない。有機金属化合物ガスは、目的となる金属酸化膜の原料となる金属を含む有機金属化合物ガスを選択すればよい。有機金属化合物ガスとして、テトラプロポキシハフニウムガスを用

いることで、 $\text{HfO}_2$  膜を形成することができるのはもちろんのこと、テトラメチルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) ガス又はテトラエチルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) ガスを用いることにより、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 膜を形成することができる。テトラプロポキシジルコニウム ( $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) ガスを用いることにより、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) 膜を形成することができる。ペンタエトキシタンタル ( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ) ガスを用いることにより、酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 膜を形成することができる(請求項7)。

#### 【0134】

さらに、第4～第7の実施形態では、プラズマ処理容器(チャンバ11)内で発生させるプラズマを表面波プラズマとしている。これにより、有機金属化合物ガス等を高密度かつ低損傷のプラズマ中でプラズマにて分解させることができる(請求項8)。

#### 【0135】

なお、第1～第7の実施形態では、被処理基板1としてシリコン基板を用いたが、被処理基板1としては、シリコン、ガラス、又はプラスチック等からなる基体上に絶縁膜、金属膜、或いは半導体膜等を成膜した基板、或いは、前記基体上に絶縁膜、金属膜、或いは半導体膜を1層以上積層させてなる基板等を用いてもよい。

#### 【0136】

以下、TFTを備えた表示装置の形成方法について説明する。図10及び図11は、表示装置30、例えばアクティブマトリックス型の液晶表示装置を示している。以下、表示装置20を液晶表示装置という。なお、図中符号30がTFTである。

#### 【0137】

まず、液晶表示装置20について説明する。液晶表示装置20は、前後一對の透明基体21、22、液晶層23、画素電極24、走査配線25、信号配線26、対向電極27、及びTFT30等を備えている。

#### 【0138】

一對の透明基体21、22としては、例えば一對のガラス板を用いることがで

きる。これら透明基体 2 1, 2 2 は、図示しない枠状のシール材を介して接合されている。液晶層 2 3 は、一对の透明基体 2 1, 2 2 の間のシール材により囲まれた領域に設けられている。

#### 【0 1 3 9】

一对の透明基体 2 1, 2 2 のうちの一方の透明基体、例えば後側の透明基体 2 2 の内面には、行方向および列方向にマトリックス状に設けられた複数の画素電極 2 4 と、複数の画素電極 2 4 と夫々電氣的に接続された複数の T F T 3 0 と、複数の T F T 3 0 と電氣的に接続された走査配線 2 5 及び信号配線 2 6 とが設けられている。

#### 【0 1 4 0】

走査配線 2 5 は、画素電極 2 4 の行方向に夫々沿わせて設けられている。これら走査配線 2 5 の一端は、後側の透明基体 2 2 の一側縁部に設けられた複数の走査配線端子（図示せず）に夫々接続されている。複数の走査配線端子は夫々走査線駆動回路 4 1 に接続されている。

#### 【0 1 4 1】

一方、信号配線 2 6 は、画素電極 2 4 の列方向に夫々沿わせて設けられている。これら信号配線 2 6 の一端は、後側の透明基体 2 2 の一端縁部に設けられた複数の信号配線端子（図示せず）に夫々接続されている。複数の信号配線端子は夫々信号線駆動回路 4 2 に接続されている。

#### 【0 1 4 2】

走査線駆動回路 4 1 および信号線駆動回路 4 2 は夫々液晶コントローラ 4 3 に接続されている。液晶コントローラ 4 3 は、例えば外部から供給される画像信号及び同期信号を受け取り、画素映像信号 Vpix、垂直祖歌制御信号 Y C T、及び水平走査制御信号 X C T を発生する。

#### 【0 1 4 3】

他方の透明基体である前側の透明基体 2 1 の内面には、複数の画素電極 2 4 に対向する一枚膜状の透明な対向電極 2 7 が設けられている。また、前側の透明基体 2 1 の内面には、複数の画素電極 2 4 と対向電極 2 7 とが互いに対向する複数の画素部に対応させてカラーフィルタを設けるとともに、前記画素部の間の領域

に対応させて遮光膜を設けてもよい。

#### 【0144】

一对の透明基体 21, 22 の外側には、図示しない偏光板が設けられている。また、透過型の液晶表示装置 20 では、後側の透明基体 22 の後側に図示しない面光源が設けられている。なお、液晶表示装置 20 は、反射型或いは半透過反射型であってもよい。

#### 【0145】

次に、TFT30 について説明する。図中符号 31 は  $\text{SiO}_2$  からなるバッファ層、符号 32 は半導体層 32、符号 33 はソース領域、符号 34 はドレイン領域、符号 35 はチャネル領域、符号 36 はゲート絶縁膜、37 は Al からなるゲート電極、38 は  $\text{SiO}_2$  からなる層間絶縁膜である。

#### 【0146】

以下、TFT30 の形成方法を説明する。なお、以下の方法では、後側の透明基体 22 に同時に複数の TFT30 を形成することができる。

#### 【0147】

後側の透明基体 22 の内面となる一方の面上の略全面に、バッファ層 31 としての  $\text{SiO}_2$  膜を形成する。このバッファ層 31 上に、例えば減圧 CVD 法等により、膜厚 100 nm のアモルファスシリコン ( $\alpha\text{-Si}$ ) 膜を形成する。窒素ガス雰囲気中で 1 時間、450℃にて脱水素処理を行い、その後、 $\alpha\text{-Si}$  膜に対してエキシマレーザを用いたレーザーアニール (laser annealing) による結晶化を行う。これにより、多結晶シリコン層が形成される。

#### 【0148】

多結晶シリコン層に対してスピンコート法等により感光性樹脂であるレジスト膜を塗布し、フォトリソグラフィ工程によってレジスト膜 (resist-film) の露光・現像を行うことで、所定の島状の半導体層 32 が複数形成される。各半導体層 32 は夫々 1 つの TFT30 に対応するように形成されて、対応する TFT30 の構成要素となる。この島状の半導体層 32 を覆うようにゲート絶縁膜 36 を形成する。ゲート絶縁膜 36 の成膜方法は後述する。

#### 【0149】

ゲート絶縁膜 36 上に複数のゲート電極 37 となる金属膜 (例えば、Al 膜) を例えばスパッタ法により成膜する。フォトリソグラフィ法およびエッチング法を用いて金属膜を配線状に加工し、複数のゲート電極 37 を形成する。各ゲート電極 37 は夫々 1 つの半導体層 32 に対応するように半導体層 32 の上方に形成される。すなわち、各ゲート電極 37 は半導体層 32 と同様に夫々 1 つの TFT 30 に対応するように形成されて、対応する TFT 30 の構成要素となる。なお、このゲート電極 37 とともに走査配線 25 を一体に形成してもよい。

#### 【0150】

半導体層 32 に対して、例えばリン (P) のような不純物をイオン注入等によりドーピングする。これにより、ソース領域 33 及びドレイン領域 34 となる低抵抗半導体層および不純物が導入されていないチャネル領域 35 が形成される。

#### 【0151】

SiO<sub>2</sub> 膜をプラズマ CVD 法により堆積させ、600℃で熱処理を行うことで、層間絶縁膜 38 を形成する。フォトリソグラフィ法およびエッチング法を用いて、ソース領域 33、ドレイン領域 34、及びゲート電極 37 に対してコンタクトホールを形成する。ソース領域 33 と接続するようにソース電極となる金属膜を形成するとともに、ドレイン領域 34 にドレイン電極となる金属膜を形成する。これにより、複数の TFT 30 が形成される。なお、TFT 30 形成後、夫々のソース電極と接続するように画素電極 24 を形成するとともに、夫々ドレイン電極と電氣的に接続するように信号電極を形成する。

#### 【0152】

ゲート絶縁膜 36 の成膜方法について説明する。ゲート絶縁膜 36 は、上述した実施形態の成膜方法を用いて形成する。したがって、ここでは、透明基体 22 上にバッファ層 31 および島状の半導体層 32 を形成したものが被処理基板 2 となる。

#### 【0153】

ゲート絶縁膜 36 の成膜方法について説明する。従来の成膜方法 (TEOS ガスと O<sub>2</sub> ガスとの混合ガスを用いたプラズマ CVD 法) もしくは低温酸化法 (プラズマ酸化、光酸化により、被処理基板 2 上の略全面に SiO<sub>2</sub> 膜を膜厚 2 nm

以上、例えば、膜厚 2 nm に形成する。なお、第 1 及び第 3 の実施形態の成膜方法のいずれかを用いて  $\text{SiO}_2$  膜を形成してもよい。その後、第 6 の実施形態の成膜方法を用いて、 $\text{SiO}_2$  膜上の略全面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を形成する。なお、第 7 の実施形態の成膜方法を用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を形成してもよい。つまり、ゲート絶縁膜 36 は、 $\text{SiO}_2$  膜と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜との積層膜となる。このゲート絶縁膜 36 ( $\text{SiO}_2$  膜と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜との積層膜) は、従来のゲート絶縁膜 36 ( $\text{SiO}_2$  膜) よりも誘電率が高い。

#### 【0154】

$\text{SiO}_2$  膜と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜との積層膜からなるゲート絶縁膜 36 の特性を以下のようにして評価した。

#### 【0155】

基板上にプラズマ酸化法によって  $\text{SiO}_2$  膜するとともにこの  $\text{SiO}_2$  膜上にアルミニウム電極を蒸着させた MOS 素子、基板上に第 6 の実施形態の成膜方法によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を形成するとともにこの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜上にアルミニウム電極を蒸着させた MOS 素子、及び、基板上に従来の成膜方法によって形成された  $\text{SiO}_2$  膜と第 6 の実施形態の成膜方法によって形成された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜とを積層させるとともに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜上にアルミニウム電極を蒸着させた MOS 素子を用意した。用意されたこれらの MOS 素子の容量－電圧特性を測定することにより、各サンプルにおける界面準位密度の評価を行った。

#### 【0156】

図 12 は、各 MOS 素子の界面準位密度を示す図である。

#### 【0157】

図 12 に示すように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜だけでは、 $\text{SiO}_2$  膜よりも界面準位密度が上昇して界面特性が低下するが、 $\text{SiO}_2$  膜と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜とを積層させることで、よりも界面準位密度が低下して界面特性が改善されることがわかった。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の界面に  $\text{SiO}_2$  膜が形成されているためであると考えられる。

#### 【0158】

したがって、上述のようにゲート絶縁膜 36 を形成することにより、ゲート絶



縁膜 3 6 の誘電率を高くすることができるので、実効的なゲート絶縁膜 3 6 の膜厚を従来よりも薄くすることができる。また、上述のようにゲート絶縁膜 3 6 を形成することにより、ゲート絶縁容量が増大されるので、T F T 3 0 の O N 電流を増加させることができる。また、界面準位密度が低いため、T F T 3 0 の立ち上がり特性を上昇させることができる。しかも、本実施形態では、有機金属気相成長法よりも低温で、下地膜へのダメージが少なく、しかも、原子層堆積法よりも速い成膜速度でゲート絶縁膜 3 6 を形成することができる。

#### 【0 1 5 9】

このように、被処理基板 2 上の少なくとも一部に半導体層としての半導体層 3 2 を形成する工程と、半導体層 3 2 上に酸化シリコン層 3 6 a を積層させる工程と、有機金属化合物ガス（TMA ガス）、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、前記希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器（チャンバ 1 1）内に供給する工程と、プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて有機金属化合物ガス及び酸化性ガスをプラズマにて分解させ、酸化シリコン層 3 6 a 上に金属酸化物膜としての酸化アルミニウム層 3 6 b を積層させる工程と、を具備してなる半導体素子の形成方法では、誘電率が高く、しかも、酸素欠損の少ない絶縁膜を安価かつ容易に形成できる。また、絶縁膜の薄膜化を実現できる（請求項 9）。

#### 【0 1 6 0】

また、被処理基板 2 上にマトリックス状に設けられた複数の T F T 3 0 を備える表示装置の形成方法であって、被処理基板 2 上に、複数の T F T 3 0 を構成する複数の半導体層としての複数の半導体層 3 2 を形成する工程と、半導体層 3 2 上に酸化シリコン層 3 6 a を積層させる工程と、有機金属化合物ガス（TMA ガス）、酸化性ガス、及び希ガスを含み、かつ、全圧に対する前記希ガスの分圧の割合  $P_r$  が  $85\% \leq P_r < 100\%$  となるように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器（チャンバ 1 1）内に供給する工程と、プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて有機金属化合物ガス及び酸化性ガスをプラズマにて分解させ、酸化シリコン層 3 6 a 上に金属酸化物膜としての酸化アルミニウム層 3 6 b を積層させる工程と、を具備してなる表示装置の形成方法では、誘電率が高く、しかも、酸素

欠損の少ない絶縁膜を安価かつ容易に形成できる。また、絶縁膜の薄膜化を実現できる（請求項 1 2）。

#### 【0 1 6 1】

被処理基板 2 上の少なくとも一部に半導体層としての半導体層 3 2 を形成する工程と、半導体層 3 2 上に酸化シリコン層 3 6 a を積層させる工程と、有機金属化合物ガス（TMA ガス）、酸化性ガス、及び水素ガスを含むように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器（チャンバ 1 1）内に供給する工程と、プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて有機金属化合物ガス及び酸化性ガスをプラズマにて分解させ、酸化シリコン層 3 6 a 上に金属酸化物膜としての酸化アルミニウム層 3 6 b を積層させる工程と、を具備してなる半導体素子の形成方法では、誘電率が高く、しかも、酸素欠損の少ない絶縁膜を安価かつ容易に形成できる。また、絶縁膜の薄膜化を実現できる（請求項 1 0）。

#### 【0 1 6 2】

また、被処理基板 2 上にマトリックス状に設けられた複数の TFT 3 0 を備える表示装置の形成方法であって、被処理基板 2 上に、複数の TFT 3 0 を構成する複数の半導体層としての複数の半導体層 3 2 を形成する工程と、半導体層 3 2 上に酸化シリコン層 3 6 a を積層させる工程と、有機金属化合物ガス（TMA ガス）、酸化性ガス、及び希ガスを含むように 3 種以上のガスをプラズマ処理容器（チャンバ 1 1）内に供給する工程と、プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて有機金属化合物ガス、酸化性ガス、水素ガスをプラズマにて分解させ、酸化シリコン層 3 6 a 上に金属酸化物膜としての酸化アルミニウム層 3 6 b を積層させる工程と、を具備してなる表示装置の形成方法では、誘電率が高く、しかも、酸素欠損の少ない絶縁膜を安価かつ容易に形成できる。また、絶縁膜の薄膜化を実現できる（請求項 1 2）。

#### 【0 1 6 3】

これらの半導体素子の形成方法及び表示装置の形成方法では、酸化シリコン層を 2 nm 以上の層厚で積層させるのが好ましく、このようにすることにより、膜の誘電率を良好に高めることができる（請求項 1 1 及び請求項 1 4）。

#### 【0 1 6 4】

なお、ゲート絶縁膜 36 を形成する金属酸化物膜は、酸化アルミニウム膜に限定されない。また、金属酸化物膜は、酸化シリコン層 36a と完全に重なるように設けなくともよく、その形成領域は任意に選択することができる。

#### 【0165】

本発明を実施の形態に基づいて具体的に説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々変更可能であることは勿論である。

#### 【0166】

##### 【発明の効果】

この発明によれば、酸素欠損の少ない膜を安価かつ容易に形成できる成膜方法、半導体素子の形成方法、及び表示装置の形成方法が得られる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の第 1 ～ 第 3 の実施形態に係るプラズマ CVD 装置を説明する概略図。

【図 2】 混合ガス中の Xe ガスの分圧の割合と MOS 素子のフラットバンド電圧との関係を示す図。

【図 3】 混合ガス中の Xe ガスの分圧の割合と混合気体の電子密度との関係を示す図。

【図 4】 混合ガス中の Xe ガスの分圧の割合と SiO<sub>2</sub> 膜の成膜速度との関係を示す図。

【図 5】 混合ガス中の H<sub>2</sub> ガスの分圧の割合と MOS 素子のフラットバンド電圧との関係を示す図。

【図 6】 本発明の第 4 ～ 第 7 の実施形態に係る無磁場マイクロ波プラズマ CVD 装置を説明する概略図。

【図 7】 混合ガス中の Ar ガスの分圧の割合と混合気体の電子密度との関係を示す図。

【図 8】 従来の成膜方法により形成した HfO<sub>2</sub> 膜、第 4 の実施形態の成膜方法で形成した HfO<sub>2</sub> 膜、及び第 5 の実施形態の成膜方法で形成した HfO<sub>2</sub> 膜のリーク電流を示す図。

【図 9】 従来の成膜方法により形成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜、第 6 の実施形態の成膜方法で形成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜、及び第 7 の実施形態の成膜方法で形成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の C 原子濃度を示す図。

【図 10】 TFT を備えた液晶表示装置を示す平面図。

【図 11】 TFT を備えた液晶表示装置を示す断面図。

【図 12】 従来の成膜方法により形成した  $\text{SiO}_2$  膜、第 6 の実施形態の成膜方法により形成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜、従来の成膜方法により形成した  $\text{SiO}_2$  膜とこの  $\text{SiO}_2$  膜上に第 6 の実施形態の成膜方法により形成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜とを積層させた積層膜の界面準位密度を示す図。

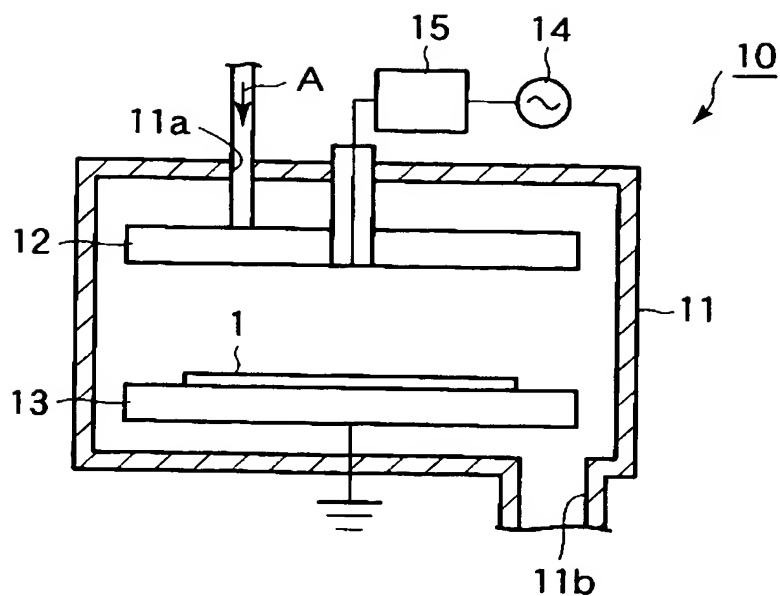
【符号の説明】

1, 2…被処理基板、3 2…半導体層（多結晶シリコン層）、3 6 a… $\text{SiO}_2$  膜、3 6 b…金属酸化物膜（ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜）

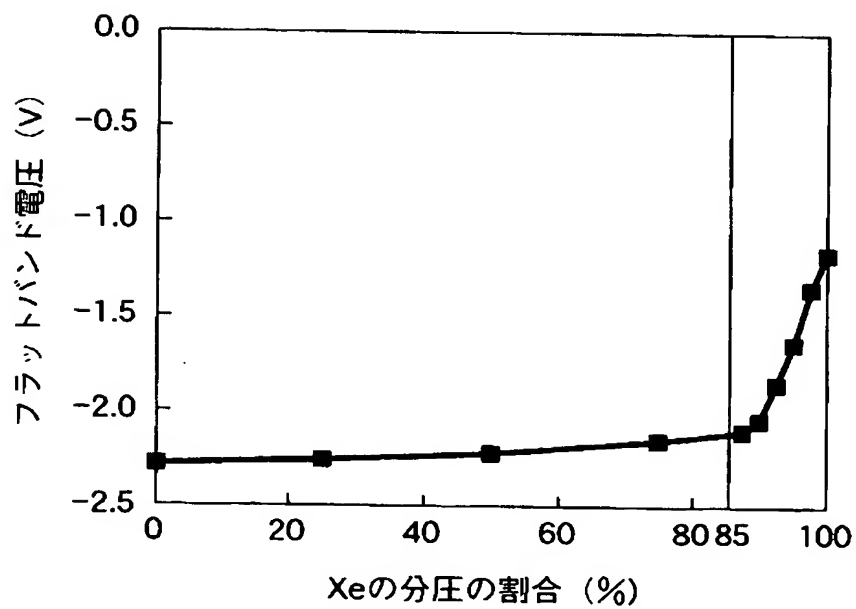
【書類名】

図面

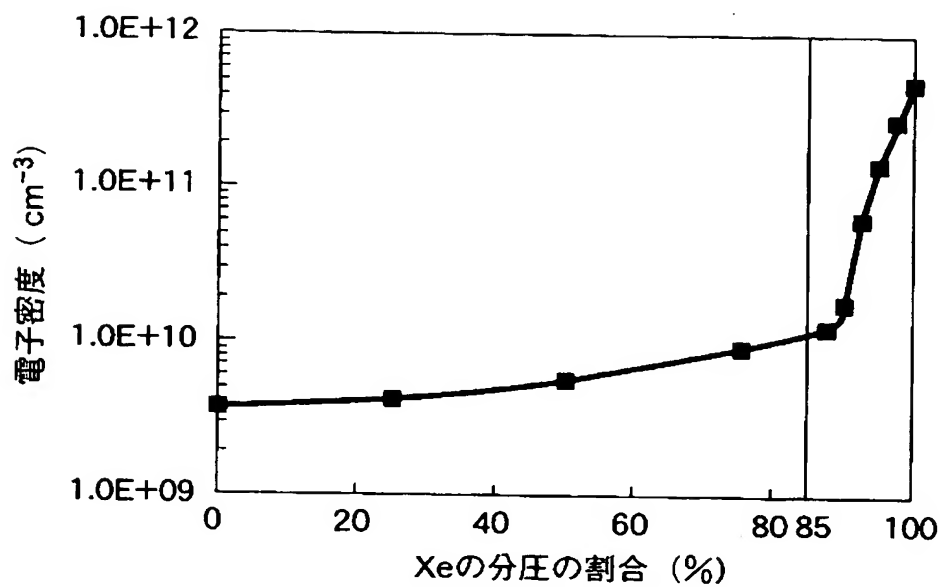
【図 1】



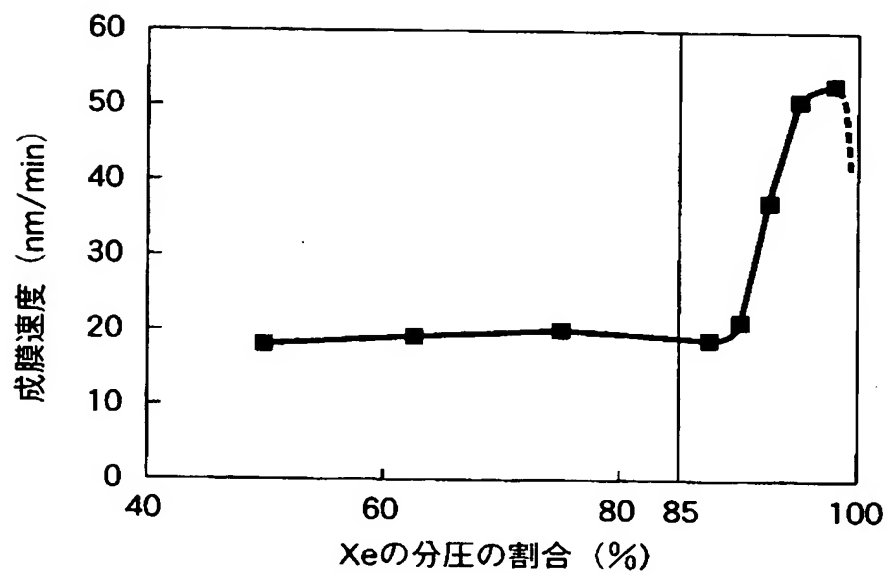
【図 2】



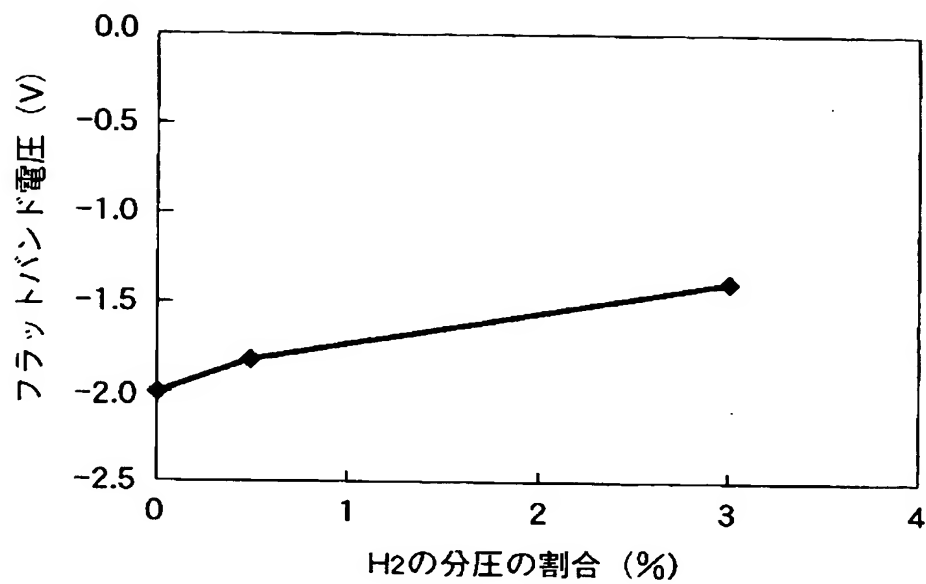
【図 3】



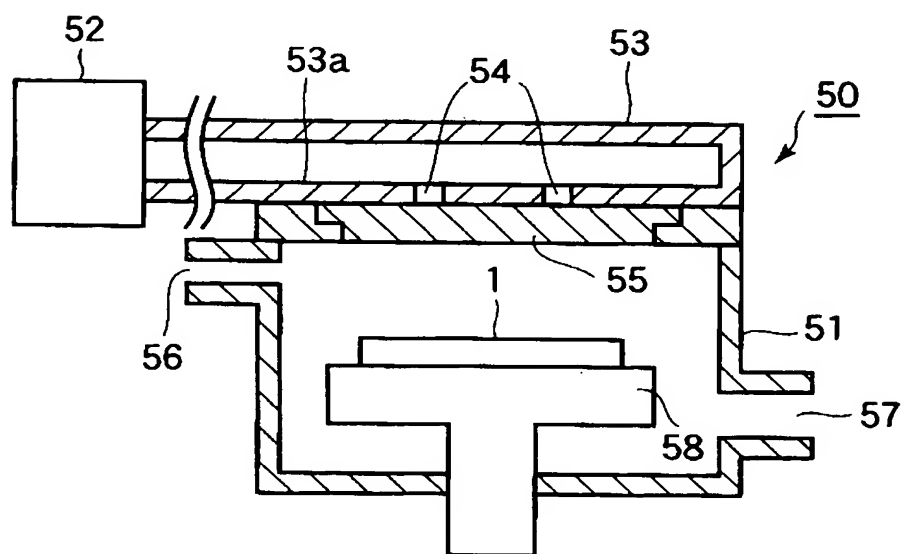
【図 4】



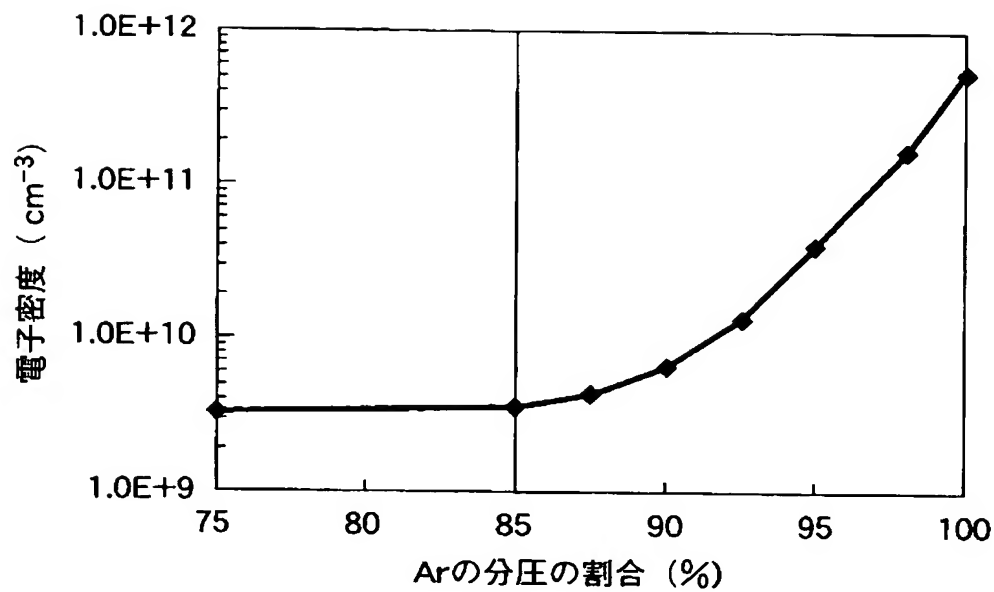
【図 5】



【図 6】

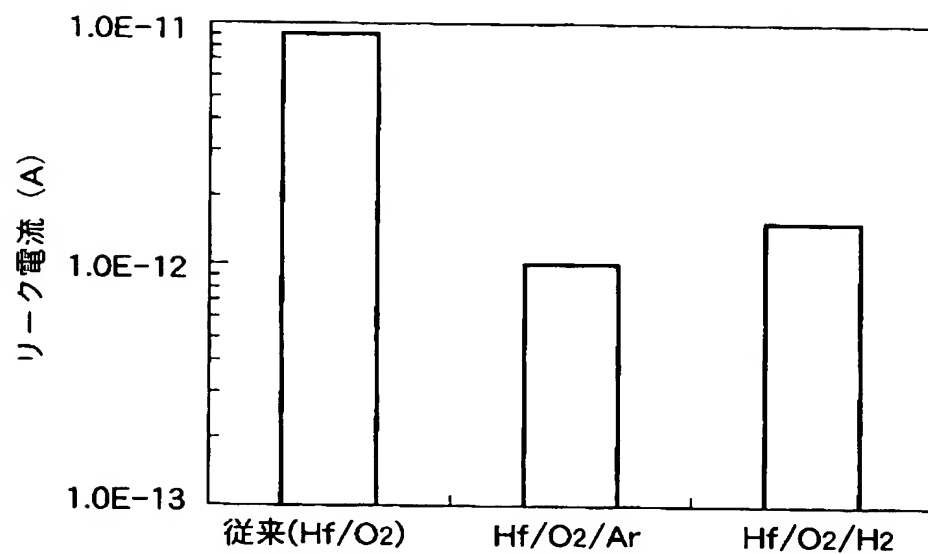


【図 7】

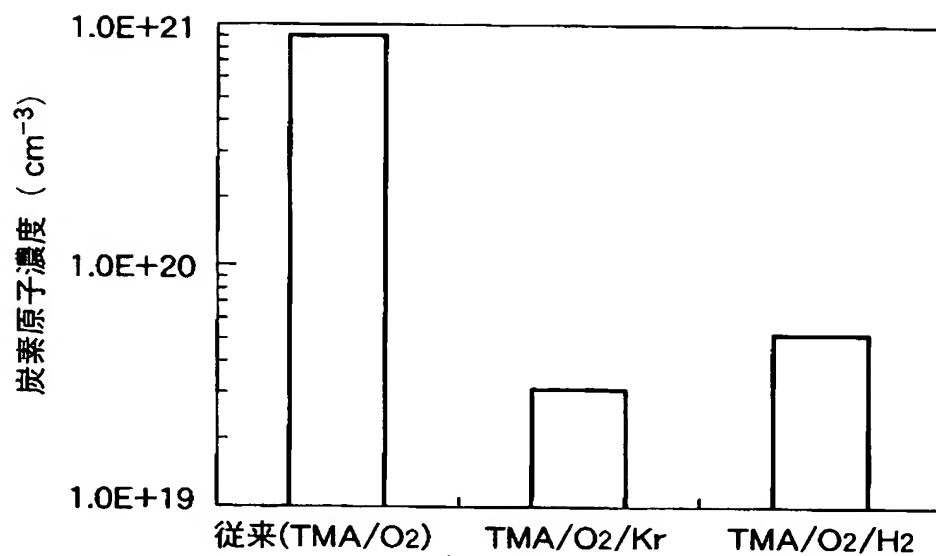




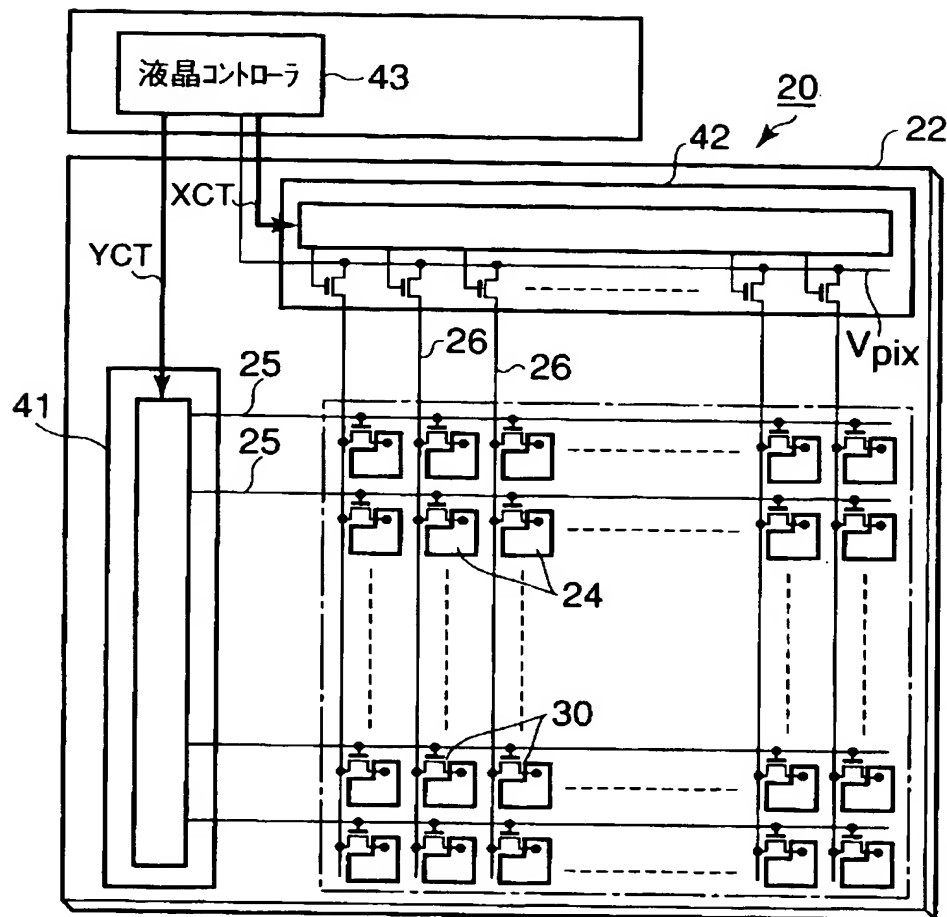
【図 8】



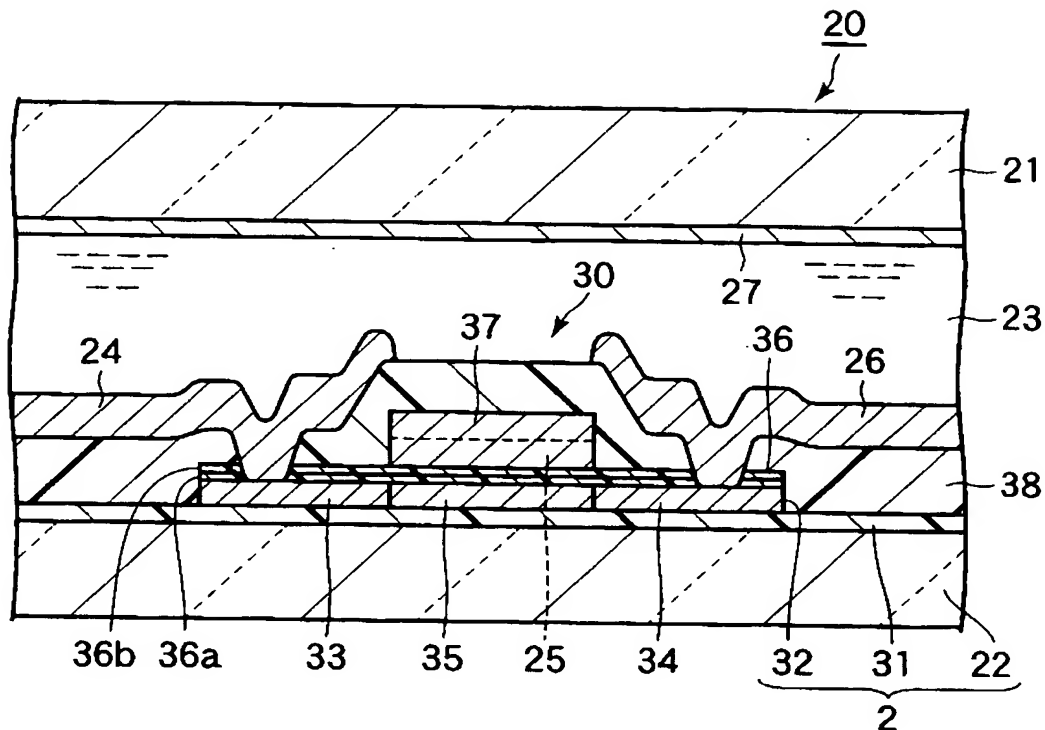
【図 9】



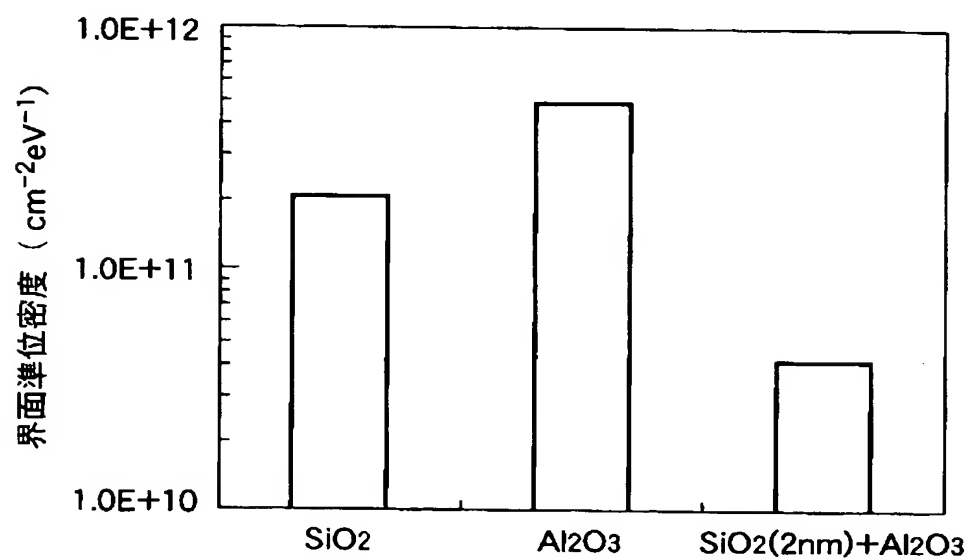
【図 10】



【図 1 1】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素欠損の少ない膜を安価かつ容易に形成できる成膜方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 混合ガスは、有機金属化合物ガス、酸化性ガス、及び希ガスを含む。混合ガス中の希ガスの分圧の割合  $P_r$  を  $85\% \leq P_r < 100\%$  とする。混合ガスをプラズマ処理容器内に導入する。プラズマ処理容器内にプラズマを発生させて有機金属ガス及び酸化性ガスをプラズマにて分解させ、被処理基板 1 に金属酸化物膜を形成する。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 1 1 4 6 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 1 2 8 6 6 5 7 ]

1. 変更年月日	2 0 0 1 年 7 月 1 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地
氏 名	株式会社 液晶先端技術開発センター